

PCT

WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales Büro



INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

<p>(51) Internationale Patentklassifikation 5 : C07C 69/608, C09K 19/30, 19/34 C09K 19/12, C07C 69/76, 69/616 C07C 69/753, 255/57</p>	<p>A1</p>	<p>(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 91/16295 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 31. Oktober 1991 (31.10.91)</p>
<p>(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP91/00681 (22) Internationales Anmeldedatum: 10. April 1991 (10.04.91) (30) Prioritätsdaten: P 40 11 812.6 12. April 1990 (12.04.90) DE (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): CON- SORTIUM FÜR ELEKTROCHEMISCHE INDU- STRIE GMBH [DE/DE]; Zielstattstr. 20, D-8000 Mün- chen 70 (DE). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US) : EIDENSCHINK, Rudolf [DE/DE]; Gaustr. 50 a, D-6501 Bodenheim (DE). (74) Anwalt: FRANKE, Erich; Zentralabteilung PML, Wacker- Chemie GmbH, Prinzregentenstr. 22, D-8000 München 22 (DE).</p>		<p>(81) Bestimmungsstaaten: AT (europäisches Patent), BE (euro- päisches Patent), CA, CH (europäisches Patent), DE (europäisches Patent), DK (europäisches Patent), ES (europäisches Patent), FR (europäisches Patent), GB (europäisches Patent), GR (europäisches Patent), IT (eu- ropäisches Patent), JP, LU (europäisches Patent), NL (europäisches Patent), SE (europäisches Patent), US. Veröffentlicht Mit internationalem Recherchenbericht.</p>
<p>(54) Title: TRETRA-SUBSTITUTED METHANES WITH LIQUID CRYSTAL PROPERTIES (54) Bezeichnung: TETRASUBSTITUIERTE METHANE MIT FLÜSSIGKRISTALLINEN EIGENSCHAFTEN (57) Abstract Novel tetra-substituted methane derivatives of the general formula $C[Sp-M-R]_4$ in which the radicals -Sp-M-R- are the same or different and the symbol Sp standing for a spacer group represents independently an unsubstituted or singly halogen-, -CN or -CF₃-substituted alkylene or alkenylene radical with 1 to 12 carbon atoms in which one or two non-adjacent CH₂ groups may be replaced by -O-, -CO-, -COO-, -OOC-, -CONH- or -OCOO-, or a single bond; and R is hydrogen, halogen, -CN, -CF₃, -OCF₃, -NO₂, -N(CH₃)₂, an unsubstituted, a single or multiple -CN, -NH₂, -CF₃ or halogen-substituted, straight or branched-chain alkyl radical or an alkenyl radical with 1 to 12 carbon atoms, whereby, in these radicals, one or more non-adjacent CH₂ groups may be replaced by the radicals -O-, -CO-, -OOC-, -COO- or OCOO-; and M stands for a mesogenic group. Owing to their liquid crystal properties, the novel compounds are eminently suitable for use in liquid crystalline media. (57) Zusammenfassung Neue tetrasubstituierte Methanderivate der allgemeinen Formel $C[Sp-M-R]_4$, wobei die Reste -Sp-M-R- gleich oder verschieden sind, und das für eine Spacergruppe stehende Symbol Sp jeweils unabhängig voneinander einen unsubstituierten oder einen einfach mit Halogen, -CN oder -CF₃ substituierten Alkyl- oder einen Alkenylrest mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen, worin eine oder zwei nichtbenachbarte CH₂-Gruppe(n) durch -O-, -CO-, -COO-, -OOC-, -CONH- oder -OCOO- ersetzt sein können, oder aber eine Einfachbindung; und R Wasserstoff, Halogen, -CN, -CF₃, -OCF₃, -NO₂, -N(CH₃)₂, einen unsubstituierten, einen ein- oder mehrfach durch -CN, -NH₂, -CF₃ oder Halogen substituierten, gerad- oder verzweigt-kettigen Alkylrest oder einen Alkenylrest mit jeweils 1 bis 12 Kohlenstoffatomen bedeuten, wobei in diesen Resten eine oder mehrere nichtbenachbarte CH₂-Gruppe(n) durch die Reste -O-, -CO-, -OOC-, -COO- oder OCOO- ersetzt sein können, bedeuten; und M für eine mesogene Gruppe steht. Dank ihrer flüssigkristallinen Eigenschaften sind die neuen Verbindungen zur Verwendung in flüssigkristallinen Medien hervorragend geeignet.</p>		

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Code, die zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AT	Österreich	ES	Spanien	ML	Mali
AU	Australien	FI	Finnland	MN	Mongolei
BB	Barbados	FR	Frankreich	MR	Mauritanien
BE	Belgien	GA	Gabon	MW	Malawi
BF	Burkina Faso	GB	Vereinigtes Königreich	NL	Niederlande
BG	Bulgarien	GN	Guinea	NO	Norwegen
BJ	Benin	GR	Griechenland	PL	Polen
BR	Brasilien	HU	Ungarn	RO	Rumänien
CA	Kanada	IT	Italien	SD	Sudan
CF	Zentrale Afrikanische Republik	JP	Japan	SE	Schweden
CG	Kongo	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SN	Senegal
CH	Schweiz	KR	Republik Korea	SU	Soviet Union
CI	Côte d'Ivoire	LI	Liechtenstein	TD	Tschad
CM	Kamerun	LK	Sri Lanka	TG	Togo
CS	Tschechoslowakei	LU	Luxemburg	US	Vereinigte Staaten von Amerika
DE	Deutschland	MC	Monaco		
DK	Dänemark	MG	Madagaskar		

- 1 -

Tetrasubstituierte Methane mit flüssigkristallinen Eigenschaften

Gegenstand der Erfindung sind neue tetrasubstituierte Methane der allgemeinen Formel



worin die Reste $-\text{Sp}-\text{M}-\text{R}$ gleich oder verschieden sein können, wobei

Sp Spacerelemente darstellt und jeweils unabhängig voneinander einen unsubstituierten oder einen einfach mit Halogen, $-\text{CN}$ oder $-\text{CF}_3$ substituierten Alkylen- oder Alkenylenrest mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen, worin auch eine oder zwei nichtbenachbarte CH_2 -Gruppen durch $-\text{O}-$, $-\text{CO}-$, $-\text{COO}-$, $-\text{OOC}-$, $-\text{CONH}-$ oder $-\text{OCOO}-$ ersetzt sein können, oder eine Einfachbindung, M eine mesogene Gruppe und R Wasserstoff, Halogen, $-\text{CN}$, $-\text{CF}_3$, $-\text{OCF}_3$, $-\text{NO}_2$, $-\text{N}(\text{CH}_3)_2$, einen unsubstituierten, einen ein- oder mehrfach durch $-\text{CN}$, $-\text{NH}_2$, $-\text{CF}_3$ oder Halogen substituierten, gerad- oder verzweigt-kettigen Alkylrest oder Alkenylrest mit jeweils 1 bis 12 Kohlenstoffatomen, in denen eine oder mehrere nichtbenachbarte CH_2 -Gruppen durch die Reste $-\text{O}-$, $-\text{CO}-$, $-\text{OOC}-$, $-\text{COO}-$ oder $-\text{OCOO}-$ ersetzt sein können, bedeuten.

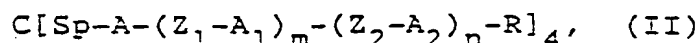
Die erfindungsgemäßen neuen Methanderivate der allgemeinen Formel I und II (s. weiter unten) sind thermotrope flüssigkristalline Verbindungen; aufgrund ihres hierfür neuartigen molekularen

ERSATZBLATT

Bauprinzipien verbreitern sie allgemein die bekannte Palette der flüssigkristallinen Substanzen, mit denen Gemische mit günstigen anwendungstechnischen Eigenschaften hergestellt werden können.

Die Moleküle von mesogenen Verbindungen, die bislang eine technische Bedeutung in der Displaytechnik und als Temperaturanzeigen erlangt haben, weisen demgegenüber eine langgestreckte Form auf (vgl. K.J. Toyne in Thermotropic Liquid Crystals, John Wiley & Sons, Ed., G.W. Gray, 1987, S.28ff); diese bilden nematische, cholesterische und smektische Phasen. Darüber hinaus werden thermotrop flüssigkristalline Phasen von diskusförmigen Molekülen gebildet (vgl. C. Destradé u.a., Mol. Cryst. Liq. Cryst. Bd.106, S.121 (1984)).

Es wurde nun überraschenderweise gefunden, daß insbesondere die tetrasubstituierten Methane der allgemeinen Formel



worin $-A-(Z_1-A_1)_m-(Z_2-A_2)_n-$ für M steht und

Z_1, Z_2
jeweils unabhängig voneinander
-CH₂CH₂-, -COO-, -OOC-, -OCH₂-, CH₂O-,
-C≡C-, -N=N- oder eine Einfachbindung;

A, A_1, A_2
jeweils unabhängig voneinander einen
unsubstituierten oder einen bis vierfach mit Fluor
oder Chlor substituierten 1,4-Phenylrest, worin
auch eine oder zwei CH-Gruppen durch N ersetzt sein
können, einen insbesondere trans-Konfiguration

aufweisenden 1,4-Cyclohexylenrest, worin auch eine oder zwei nichtbenachbarte CH_2 -Gruppen durch -O- ersetzt sein können, einen Piperidin-1,4-diylrest oder einen 1,4-Bicyclo[2.2.2]octylenrest; sowie

n und m

jeweils unabhängig voneinander 0 oder 1, mit der Maßgabe, daß in einem der vier Substituenten des Methans m oder n mindestens einmal 1 ist,

bedeuten, und Sp und R die zuvor genannten Bedeutungen besitzen, und sich durch hohe Übergangstemperaturen vom flüssigkristallinen Zustand in die isotrope Phase (Klärpunkt) auszeichnen. Infolgedessen eignen sie sich hervorragend zur Verwendung als chemisch stabile Komponenten in flüssigkristallinen Medien, die ihrerseits aufgrund ihrer günstigen optischen und dielektrischen Anisotropien zur Herstellung elektrooptischer Displays geeignet sind, zumal sie chemisch und thermisch stabil sind.

Solche Vorrichtungen beruhen bekanntlich auf der Änderung einer durch Oberflächeneffekte vorgegebenen Vorzugsrichtung der molekularen Ausrichtung durch ein elektrisches Feld. Hierdurch kann die Schwingungsebene polarisierten Lichtes gedreht oder die Absorption gelöster dichroitischer Farbstoffe geändert werden. Darüber hinaus lassen sich flüssigkristalline Medien zur Herstellung von Temperaturanzeigen, die auf der selektiven Reflexion natürlichen Lichtes beruhen (vgl. H. Kelker u.a., Chem. Ing. Tech., Bd. 45, S. 1005 (1973)), mit vorteilhaften optischen Eigenschaften herstellen. Hierfür eignen sich solche neuen Verbindungen, die in einem oder mehreren Resten R, Sp, Z_1 und Z_2 optisch aktive Kohlenstoffatome enthalten.

ERSATZBLATT

Ferner lassen sich mit den erfindungsgemäßen flüssigkristallinen Medien löschrare optische Speicherelemente herstellen. Das Prinzip solcher Vorrichtungen ist beschrieben bei D. Coates, Thermotropic Liquid Crystals, John Wiley & Sons, Ed. G.W. Gray, 1987, S.99ff).

Die Verbindungen der allgemeinen Formel II zeichnen sich ferner durch eine mit ihrer vergleichsweise hohen molekularen Masse verbundene geringe Flüchtigkeit aus. Deshalb können sie auch in nichtlinear-optischen Schaltelementen, insbesondere in Pockels-Zellen und Frequenzverdopplern, verwendet werden.

Durch geeignete Wahl des Substitutionsmusters der Verbindungen können hohe molekulare Hyperpolarisierbarkeiten zweiter und dritter Ordnung erhalten werden. Zur Erreichung einer makroskopischen Hyperpolarisierbarkeit zweiter Ordnung ist bekanntlich eine nichtzentrosymmetrische Anordnung der Moleküle nötig. Die allgemeinen Zusammenhänge von molekularen Eigenschaften und anwendungstechnischen Parametern sind bekannt (vgl. D.J. Williams u.a., "Nonlinear Optical Properties of Organic Molecules and Crystals", Vol.1, Academic Press, New York (1987) und G.G. Roberts, Adv.Phys., Bd.34, S.475 (1985)).

Durch Wahl der Art der Substituenten können smektische und nematische Medien mit günstigen optischen und dielektrischen Eigenschaften oder cholesterische Medien mit geeigneten Ganghöhen ihrer Schraubenstruktur erhalten werden. Sie zeichnen sich darüber hinaus allgemein wegen ihrer vergleichsweise hohen Molmasse durch niedrige Dampfdrücke aus.

Die Verbindungen der allgemeinen Formeln I und II eignen sich weiterhin als anisotrope Matrices für spektroskopische Untersuchungen.

Weitere Gegenstände der vorliegenden Erfindung sind somit die Anwendung der neuen Methanderivate, insbesondere der Verbindungen der allgemeinen Formel II, als Komponenten flüssigkristalliner Medien sowie solche Medien enthaltende elektrooptische Anzeigeelemente, Temperaturanzeigen, optische Speicher und nichtlinear-optische Schalter.

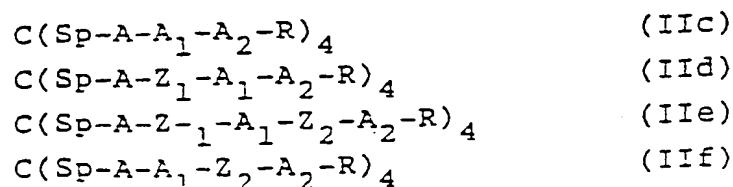
Die Verbindungen der allgemeinen Formeln I und II umfassen Methanderivate mit vier gleichen Substituenten

$-\text{Sp}-\text{M}-\text{R}$ bzw. $-\text{[Sp-A-(Z}_1\text{-A}_1\text{)}_m\text{-(Z}_2\text{-A}_2\text{)}_n\text{-R]}$ und solche, in denen diese Substituenten verschieden sind. Bevorzugt sind diejenigen Methanderivate, die drei gleiche (und einen weiteren verschiedenartigen) Substituenten haben. Besonders bevorzugt sind solche Verbindungen, die vier gleiche Substituenten aufweisen. Die Verbindungen der Formel II können fünf bis zwölf ringförmige Strukturelemente enthalten.

Die Verbindungen mit gleichen Substituenten des Methans umfassen Verbindungen mit je zwei Ringen im Substituenten gemäß den Teilformeln IIa und IIb:

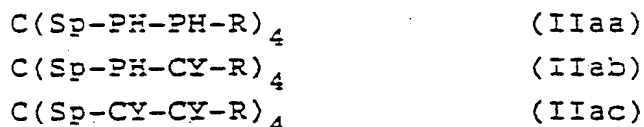


und mit je drei Ringen gemäß den Teilformeln:

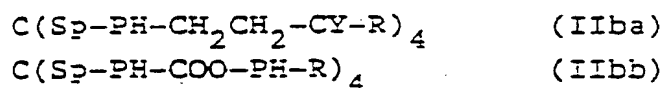


Darunter sind diejenigen der Teilformeln IIa, IIb und IIc besonders bevorzugt. Die Bedeutung der Symbole R, A, A₁, A₂, Sp, Z₁, Z₂, m und n entspricht der weiter oben genannten. Die ringförmigen Strukturelemente A, A₁ und A₂ in der Formel II werden im folgenden vereinfacht dargestellt: PH steht für eine 1,4-Phenylengruppe, CY für eine 1,4-Cyclohexylengruppe und PY für eine Pyrimidin-2,5-diylgruppe, wobei diese Strukturelemente auch mit Fluor oder Chlor substituiert sein können.

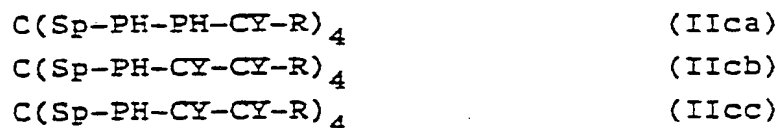
Die Verbindungen der Teilformel IIa umfassen die bevorzugten Teilformeln IIaa bis IIac



Die Verbindungen der Formel IIb umfassen die bevorzugten Teilformeln IIba und IIbd



Die Verbindungen der Formel IIc umfassen die bevorzugten Teilformeln IIca bis IIcc



Sp bedeutet bevorzugt -CH₂O-, -CH₂OOC-, -CH₂O(CH₂)_r-, -CH₂OOC(CH₂)_s-, wobei r und s jeweils 0 bis 10, bevorzugt 1 bis 6 sind, oder die Einfachbindung. Z₁ und Z₂ bedeuten bevorzugt jeweils die Einfachbindung oder einen der Reste -CH₂CH₂-, -OOC- und -COO-.

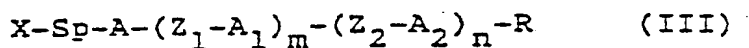
In den vorstehenden Teilformeln bedeutet R vorzugsweise einen Alkyl-, Alkoxy- oder Alkoxymethylrest. Bedeutet R einen Alkylrest, so kann er geradkettig oder verzweigt sein. Vorzugsweise ist er unverzweigt und bedeutet Methyl, Ethyl, Propyl, Butyl, Pentyl, Hexyl oder Heptyl.

Die 1,4-Cyclohexylengruppen der Formel II haben vorzugsweise trans-Konfiguration.

Die Verbindungen der Formel II können ein oder mehrere asymmetrische C-Atome enthalten. In diesem Fall werden von den Formeln neben optisch aktiven Enantiomeren auch Enantiomerengemische und Racemate erfaßt. Diejenigen Verbindungen der Formel II, die für Polymerisationsreaktionen geeignete Gruppen R haben, eignen sich zur Herstellung flüssigkristalliner Polymerer.

Die neuen Verbindungen der allgemeinen Formel II werden nach an sich allgemein bekannten Verfahren hergestellt. Diese sind beispielsweise dem Sammelwerk Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, zu entnehmen.

Es ist in vielen Fällen vorteilhaft, zunächst Vorstufen der allgemeinen Formel III



herzustellen, wobei X für eine reaktive Gruppe steht, und diese dann mit einem reaktiven tetrakis-substituierten Methan umzusetzen. Sollen die erfindungsgemäßen Methane der Formel II verschiedene Substituenten haben, wird man zweckmäßigerweise unter Isolierung von

Zwischenprodukten die reaktiven Gruppen des Methans nacheinander umwandeln. Ist das eingesetzte reaktive tetrakis-substituierte Methan optisch aktiv, führt dieser Weg zu Verbindungen der Formel II mit chiralem Zentralatom. Setzt man mehrere Vorstufen der Formel III gleichzeitig um, erhält man kompliziert zusammengesetzte Mischungen von Verbindungen der Formel II, die auf Grund ihrer niedrigen Schmelzpunkte anwendungstechnische Vorteile aufweisen können.

Verbindungen der Formel II, die die Estergruppe $-OOC-$ oder $-COO-$ enthalten, können in allgemein bekannter Weise durch Umsetzung von Alkoholen mit Carbonsäurehalogeniden oder Carbonsäureanhydriden hergestellt werden. Die Ethergruppen $-CH_2O-$ oder $-OCH_2$ werden durch Umsetzung von Alkylhalogeniden oder Alkyltosylaten mit Metallkoholaten oder Metallphenolaten hergestellt. In einem speziellen Verfahren können Tetraether des Pentaerythrits durch Phasentransferkatalyse aus Pentaerythrit und Alkylbromiden nach Nougier und Mchich (J.Org.Chem., Bd.50, S.3296 (1985)) hergestellt werden.

Die direkte Verknüpfung von Aryloxyresten mit dem zentralen Kohlenstoffatom erfolgt zweckmäßigerweise durch Umsetzung von Kupferphenolaten mit Tetrachlorkohlenstoff (Can.J.Chem., Bd.57, S.890 (1979)). Orthoester des Typs $C(O-Z_0-A-Z_1-Z_2-A_2-R)_4$ (Z_0 = Alkylen oder die Einfachbindung) werden durch Umesterung nach allgemein bekannten Verfahren hergestellt.

Verbindungen der Formeln II und III können in an sich bekannter Weise z.B. durch Reduktion von Synthesevorstufen hergestellt werden, wobei -CO- in $\text{-CH}_2\text{-}$ oder -HCOH- Gruppen, -CH=CH- in $\text{-CH}_2\text{CH}_2\text{-}$ Gruppen, $\text{-C}\equiv\text{C-}$ in $\text{-CH}_2\text{CH}_2\text{-}$ Gruppen und aromatische Ringe in alicyclische oder heteroalicyclische Ringe umgewandelt werden.

So können Ketone und Aldehyde nach Wolff-Kishner in alkalischer Lösung mit Hydrazinhydrat zu den entsprechenden Kohlenwasserstoffen umgewandelt werden. Die Reduktion mit gasförmigem Wasserstoff erfolgt in Anwesenheit eines Katalysators bei Temperaturen zwischen 0° und 200°C und Drücken zwischen etwa 1 und 200 bar in Lösungsmitteln, wie Ethanol, Tetrahydrofuran oder Eisessig. Als Katalysatoren eignen sich Platin und Palladium oder auch Raney-Nickel. Die Umwandlung von Carbonylverbindungen in Alkohole erfolgt zweckmäßig durch Reduktion mit komplexen Hydriden wie LiAlH_4 oder NaBH_4 .

Aromatische Vorstufen der Verbindungen der Formeln II und III können durch allgemein bekannte elektrophile Substitutionen umgewandelt werden. Eine bevorzugte Reaktion ist die Friedel-Crafts-Acylierung. Dabei wird die aromatische Verbindung in Dichlormethan mit einem aus Aluminiumchlorid und einem Acylchlorid gebildeten Komplex in ein Keton umgewandelt.

Nitrile der Formeln II und III werden durch Dehydratisierung von Amiden mit POCl_3 oder SOCl_2 in Dimethylformamid oder Toluol hergestellt. Die Amide -CONH_2 werden aus Carbonsäurehalogeniden oder Estern durch Umsetzung mit Ammoniak hergestellt. Die Carbonsäuren unter den Vorstufen

werden vorzugsweise durch Oxidation von Aldehyden oder Ketonen hergestellt. Eine bevorzugte Methode ist die bekannte Haloformreaktion, bei der Verbindungen mit der Gruppe $-\text{COCH}_3$ in eine stark alkalische Lösung eines Alkalihypobromits eingebracht werden. Nach dem Ansäuern werden im allgemeinen gut kristallisierbare Carbonsäuren erhalten.

Die erfindungsgemäßen flüssigkristallinen Medien enthalten mindestens eine der Verbindungen der Formeln I, insbesondere II. Bevorzugt sind Mischungen, in denen 2 bis 10 solcher Verbindungen enthalten sind. Der Anteil, den diese Verbindungen in solchen Mischungen ausmachen können, beträgt zwischen 1 bis 100 Gew.%. Bevorzugt ist ein Anteil von 30 bis 98 Gew.%. Die Verbindungen der Formel II können enantiotrop oder monotrop flüssigkristallin sein. Neben Verbindungen der Formeln I und II können in erfindungsgemäßen Medien auch bekannte enantiotrop oder monotrop flüssigkristalline Verbindungen, die in reiner Form nematische, cholesterische, smektrische, diskotische oder phasmidische Phasen bilden, enthalten sein. Sie werden vorzugsweise ausgewählt aus den Klassen der substituierten Phenylcyclohexane, Biphenyle, Bicyclohexyle, Phenylbicyclo[2.2.2]octane, Phenylcyclohexylcarboxylate, Phenylbenzoate, N-Benzylidenaniline, Azobenzole, Phenylpyridine, Phenyl- oder Cyclohexylpyrimidine, Tolane, Bicyclohexylphenyle, Cyclohexylbiphenyle und Dicyclohexylbiphenyle. Diese Mischungskomponenten können auch polymere flüssigkristalline Verbindungen sein.

Daneben können die erfindungsgemäßen flüssigkristallinen Medien weitere übliche Zusätze enthalten, wie z.B. dichroitische Farbstoffe für

Farbanzeigen, Antioxidantien und nichtmesomorphe organische Verbindungen zur Herabsetzung der Viskosität. Daneben kommen optisch aktive Zusätze in Frage.

Die erfindungsgemäßen flüssigkristallinen Medien werden in an sich bekannter Weise hergestellt. Die Komponenten werden üblicherweise ineinander gelöst, vorteilhafterweise bei erhöhter Temperatur.

Die folgenden Beispiele erläutern die Erfindung näher, ohne sie zu begrenzen. Hierin bedeuten F.= Schmelzpunkt, K.= Klärpunkt. Vor- und nachstehend bedeuten Prozentangaben Gewichtsprozent; alle Temperaturen sind in Grad Celsius angegeben. "Übliche Aufarbeitung" bedeutet: man gibt Wasser hinzu, extrahiert mit Methylenchlorid, trennt ab, trocknet die organische Phase, dampft ein und reinigt das Produkt durch Kristallisation und/oder Chromatographie.

Beispiele 1 bis 7

- 1.) 19,0 g wasserfreies Aluminiumchlorid werden unter Feuchtigkeitsausschluß mit 75 ml Dichlormethan überschichtet. Bei Eiskühlung werden portionsweise 6,5 g Bernsteinsäureanhydrid unter Rühren hinzugefügt. Dazu wird eine Lösung von 20 g des bekannten 4-trans-(4-Pentylcyclohexyl)-biphenyls in 50 ml Dichlormethan getropft, wobei die Temperatur des Reaktionsgemisches 10° nicht überschreiten soll. Übliche Aufarbeitung (Umkristallisation aus Eisessig) ergibt 19,5 g 4-Oxo-4-[4'-trans-(4-pentylcyclohexyl)-biphenyl-4]-buttersäure, F. 215°, K. > 320°.

16,0 g dieser Säure werden in einem Gemisch aus 250 ml Tetrahydrofuran und 50 ml Ethanol gelöst. Die Hydrierung erfolgt nach Zugabe von 0,8 g Palladium-Katalysator (5% Pd auf Aktivkohle) bei Normaldruck und Raumtemperatur. Die Wasserstoffaufnahme ist nach 20 h beendet. Der Katalysator wird abfiltriert, das Lösungsmittel abdestilliert und der Rückstand aus Eisessig umkristallisiert. Ausbeute: 9,3 g 4-[4'-trans-(4-Pentylcyclohexyl)-biphenylyl-4]buttersäure, F.197°, K.210°.

0,3 g Pentaerythrit werden in eine Schmelze von 4,0 g der Biphenylylbuttersäure bei 210° gebracht. Das Gemisch wird 4 h bei dieser Temperatur intensiv gerührt. Die abgekühlte Schmelze wird in Dichlormethan gelöst und säulenchromatographisch gereinigt (Kieselgel/Dichlormethan). Der aus der Hauptfraktion nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels gewonnene Rückstand wird aus 2-Butanon umkristallisiert. Ausbeute: 1,5 g Tetrakis[4-(4'-trans-(4-pentylcyclohexyl)-biphenylyl-4)-butyryloxymethyl]methan, F.226°, K.283°.

Auf die gleiche Weise werden, ausgehend von den entsprechenden Carbonsäuren und bei Mengenanpassung an die molaren Verhältnisse des Beispiels 1, hergestellt:

- 2.) Tetrakis[4-trans-(4-pentylcyclohexyl)-benzoyloxymethyl]methan, F.99°.
- 3.) Tetrakis[4'-propyl-biphenylyl-4-acetyloxymethyl]methan, F.168°, K.130°.
- 4.) Tetrakis[4-(4'-pentyl-biphenylyl-4)-butyryloxymethyl]methan, F.143°, K.120°.

- 5.) Tetrakis[4'-pentyl-trans,trans-bicyclohexyl-4-carbonyloxymethyl]methan, F.135°.
- 6.) Tetrakis[5-(4'-cyano-biphenyl-4)-valeryloxymethyl]methan.
- 7.) Ausgehend von Phenyl-tris[hydroxymethyl]methan und 4-[4'-trans-(4-Pentylcyclohexyl)-biphenyl-4]buttersäure wird hergestellt: Phenyl-tris[4-(4'-trans-(4-pentylcyclohexyl)-biphenyl-4)-butyryloxymethyl]methan.

Beispiele 8 bis 9

- 8.) 5,0 g des bekannten 4-(5-Heptyl-pyrimidyl-2)-phenols werden zusammen mit 1,35 g Pentaerythryltetrabromid in 70 ml Dimethylsulfoxid gelöst. Nach Zugabe von 15 g feingepulvertem Kaliumcarbonat wird 16 h bei 80° gerührt. Übliche Aufarbeitung ergibt 2,1 g Tetrakis[4-(5-heptyl-pyrimidyl-2)-phenyloxymethyl]methan, F.179°.
- 9.) Auf die gleiche Weise wird, ausgehend von Pentaerythryltetrabromid und 4-(4-Decyloxybenzoyloxy)-phenol, Tetrakis[4(4-decyloxybenzoyloxy)-phenyloxymethyl]-methan hergestellt.

Beispiel 10 (Anwendungsbeispiel)

Ein flüssigkristallines Medium, bestehend aus

- 20,0% Tetrakis[4-(4'-pentyl-biphenylyl-4)-butyryloxymethyl]methan
- 27,5% Tetrakis[4'-propyl-biphenylyl-4-acetoxymethyl]methan
- 49,0% 4'-trans-(4-Pentylcyclohexyl)-biphenylyl-4-carbonitril
- 3,5% 4,4'-Bis[trans-4-propylcyclohexyl]-2-fluor-biphenyl

hat einen Übergang von smektisch A zu nematisch bei 143° und einen Übergang von nematisch zu flüssig bei 151°. Die smektische Phase ist auf Raumtemperatur unterkühlbar. Aufgrund seiner positiven Dielektrizitätsanisotropie eignet es sich vorteilhaft zur Anwendung in einem löschbaren optischen Speicherelement. Beim Abkühlen einer dünnen Schicht des Mediums von der nematischen in die smektische Phase in einem ausreichend starken elektrischen Feld bleibt diese transparent. Beim Abkühlen ohne elektrisches Feld ist sie stark lichtstreuend.

Patentansprüche

1. Methanderivate der allgemeinen Formel



wobei die Reste -Sp-M-R gleich oder verschieden sein können, und

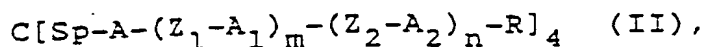
Sp
jeweils unabhängig voneinander einen unsubstituierten oder einen einfach mit Halogen, -CN oder -CF₃ substituierten Alkylen- oder Alkenylenrest mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen, worin auch eine oder zwei nichtbenachbarte CH₂-Gruppen durch -O-, -CO-, -COO-, -OOC-, -CONH- oder -OCOO- ersetzt sein können, oder eine Einfachbindung;

M
eine mesogene Gruppe und

R
Wasserstoff, Halogen, -CN, -CF₃, -OCF₃, -NO₂, -N(CH₃)₂, einen unsubstituierten, einen einfach oder mehrfach durch -CN, -NH₂, -CF₃ oder Halogen substituierten, gerad- oder verzweigt-kettigen Alkylrest oder Alkenylrest mit jeweils 1 bis 12 C-Atomen, in denen eine oder mehrere nichtbenachbarte CH₂-Gruppen durch die Reste -O-, -CO-, -COO-, -OOC- oder -OCOO- ersetzt sein können,

bedeuten.

2. Methanderivate nach Anspruch 1 der allgemeinen Formel



worin $-A-(Z_1-A_1)_m-(Z_2-A_2)_n-$
für M steht, dadurch gekennzeichnet, daß

Z_1, Z_2

jeweils unabhängig voneinander $-CH_2CH_2-$,
 $-COO-$, $-OOC-$, $-OCH_2-$, $-CH_2O-$, $-C\equiv C-$, $-N=N-$
oder eine Einfachbindung;

A, A_1, A_2

jeweils unabhängig voneinander einen
unsubstituierten oder einen bis vierfach mit
Fluor oder Chlor substituierten
1,4-Phenylrest, worin auch eine oder zwei
CH-Gruppen durch N ersetzt sein können, einen
insbesondere trans-Konfiguration aufweisenden
1,4-Cyclohexylrest, worin auch eine oder zwei
nicht benachbarte CH_2 -Gruppen durch $-O-$
ersetzt sein können, einen
Piperidin-1,4-diylrest oder einen
1,4-Bicyclo[2.2.2]octylrest; sowie

n und m

jeweils unabhängig voneinander 0 oder 1, mit der
Maßgabe, daß in einem der vier Substituenten des
Methans m oder n mindestens einmal 1 ist,

bedeuten.

- 3.) Methanderivate nach einem der vorangehenden
Ansprüche 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß
Sp einen Rest der Formel $-CH_2COO(CH_2)_r-$
oder $-CH_2O(CH_2)_s$, wobei r bzw. s die
Zahlen 0 bis 10 sein können, bedeutet.

- 4.) Methanderivate nach einem der vorangehenden Ansprüche 2 und 3, dadurch gekennzeichnet, daß A, A₁ und/oder A₂ einen 1,4-Phenylenrest, einen 1,4-Cyclohexylenrest oder einen Pyrimidin-2,5-diylrest bedeuten.
- 5.) Methanderivate nach einem der vorangehenden Ansprüche 2 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß Z₁ und Z₂ jeweils die Einfachbindung oder einen der Reste -CH₂CH₂-, -COO- und -CH₂O- bedeuten.
- 6.) Methanderivate nach einem der vorangehenden Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß R eine Alkylgruppe mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen, -CN oder -F bedeuten.
- 7.) Methanderivate nach einem der Ansprüche 2 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß drei Substituenten
-[Sp-A-(Z₁-A₁)_m-(Z₂-A₂)_n-R] gleich sind.
- 8.) Methanderivate nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß alle vier Substituenten
-[Sp-A-(Z₁-A₁)_m-(Z₂-A₂)_n-R] gleich sind.
- 9.) Methanderivate nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß Z₁ eine Einfachbindung, m = 1, und n = Null sind.
- 10.) Methanderivate nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß m = 1, und n = Null sind.
- 11.) Methanderivate nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß m und n = 1, und Z₁ und Z₂ Einfachbindungen sind.

- 12.) Methanderivate nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß A und A₁ jeweils ein ggf. mono- bis tetrachlorierter oder -fluoriertes 1,4-Phenylenrest sind.
- 13.) Methanderivate nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß A ein ggf. mono- bis tetrachlorierter oder -fluoriertes 1,4-Phenylen-, und A₁ ein ggf. mono- bis tetrachlorierter oder -fluoriertes 1,4-Cyclohexylenrest sind.
- 14.) Methanderivate nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß A und A₁ jeweils ein ggf. mono- bis tetrachlorierter oder -fluoriertes 1,4-Cyclohexylenrest sind.
- 15.) Methanderivate nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß Z₁ ein Ethylenrest, A ein ggf. mono- bis tetrachlorierter oder -fluoriertes 1,4-Phenylen-, und A₁ ein ggf. mono- bis tetrachlorierter oder -fluoriertes 1,4-Cyclohexylenrest sind.
- 16.) Methanderivate nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß A und A₁ jeweils ein ggf. mono- bis tetrachlorierter oder -fluoriertes 1,4-Phenylenrest, und Z₁ ein Carbonyloxyrest sind.
- 17.) Methanderivate nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß A und A₁ jeweils ein ggf. mono- bis tetrachlorierter oder -fluoriertes 1,4-Phenylenrest, und A₂ ein ggf. mono- bis tetrachlorierter oder -fluoriertes 1,4-Cyclohexylenrest sind.

- 18.) Methanderivate nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß A ein ggf. mono- bis tetrachlorierter oder -fluorierter 1,4-Phenyleneinheit, und A₁ und A₂ jeweils ein ggf. mono- bis tetrachlorierter oder -fluorierter 1,4-Cyclohexyleneinheit sind.
- 19.) Methanderivate nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß A ein ggf. mono- bis tetrachlorierter oder -fluorierter 1,4-Phenyleneinheit, und A₁ und A₂ jeweils ein ggf. mono- bis tetrachlorierter oder -fluorierter 1,4-Cyclohexyleneinheit sind.
- 20.) Methanderivate nach einem der Ansprüche 13 bis 15 und 17 bis 18, dadurch gekennzeichnet, daß der 1,4-Cyclohexyleneinheit trans-Konfiguration aufweist.
- 21.) Methanderivate nach einem der Ansprüche 8 bis 20, dadurch gekennzeichnet, daß Sp die Einfachbindung oder einen der Reste -CH₂O-, -CH₂OOC-, -CH₂O(CH₂)_r-, -CH₂OOC(CH₂)_s-, wobei r und s jeweils 0 bis 10, insbesondere 1 bis 6 sind, bedeuten.
- 22.) Methanderivate nach einem der Ansprüche 8 bis 21, dadurch gekennzeichnet, daß R einen gerad- oder verzweigt-kettigen Alkylrest, einen Alkoxy- oder Alkoxymethylrest bedeuten.
- 23.) Methanderivate nach Anspruch 22, dadurch gekennzeichnet, daß R ein unverzweigter Alkylrest mit 1 bis 7 Kohlenstoffatomen ist.
- 24.) Tetrakis[4-(4'-trans-(4-pentylcyclohexyl)-biphenyl-4)-butyryloxymethyl]methan.

- 25.) Tetrakis[4-trans-(4-pentylcyclohexyl)-benzoyloxymethyl]methan.
- 26.) Tetrakis[4'-propyl-biphenylyl-4-acetyloxymethyl]methan.
- 27.) Tetrakis[4-(4'-pentyl-biphenylyl-4)-butyryloxymethyl]methan.
- 28.) Tetrakis[4'-pentyl-trans,trans-bicyclohexylyl-4-carbonyloxymethyl]methan.
- 29.) Tetrakis[5-(4'-cyano-biphenylyl-4)-valeryloxymethyl]methan.
- 30.) Phenyl-tris[4-(4'-trans-(4-pentylcyclohexyl)-biphenylyl-4)-butyryloxymethyl]methan.
- 31.) Tetrakis[4-(5-heptyl-pyrimidyl-2)-phenyloxymethyl]methan.
- 32.) Tetrakis[4-(4-decyloxybenzoyloxy)-phenyloxymethyl]methan.
- 33.) Flüssigkristallines Medium, enthaltend eine oder mehrere Verbindungen nach einem der vorangehenden Ansprüche 1 bis 32.
- 34.) Flüssigkristallines Medium nach Anspruch 33, gekennzeichnet durch einen Gehalt an einer oder mehreren Verbindungen gemäß Ansprüchen 24 bis 32.

2/

35.) Verwendung des flüssigkristallinen Mediums nach einem der Ansprüche 33 bis 34 in einem elektrooptischen Anzeigeelement, einer Temperaturanzeigevorrichtung auf Basis selektiver Lichtreflexion, einem optischen Speicherelement oder einem nichtlinear-optischen Schaltelement.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

PCT/EP 91/00681
International Application No

I. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER (If several classification symbols apply, indicate all) ⁶ According to International Patent Classification (IPC) or to both National Classification and IPC Int.Cl. ⁵ : C 07 C 69/608, C 09 K 19/30, C 09 K 19/34, C 09 K 19/12, C 07 C 69/76, C 07 C 69/616, C 07 C 69/753, C 07 C 255/57											
II. FIELDS SEARCHED <div style="text-align: right; font-size: small;">Minimum Documentation Searched ⁷</div> <table style="width: 100%; border: none;"> <tr> <td style="width: 50%; border: none;">Classification System </td> <td style="width: 50%; border: none;">Classification Symbols</td> </tr> <tr> <td style="border: none; padding-top: 10px;">Int.Cl.⁵: C 07 C 69/00, C 07 C 255/00, C 09 K 19/00</td> <td style="border: none;"></td> </tr> </table> <div style="text-align: center; font-size: x-small; margin-top: 10px;">Documentation Searched other than Minimum Documentation to the Extent that such Documents are Included in the Fields Searched ⁸</div>			Classification System	Classification Symbols	Int.Cl. ⁵ : C 07 C 69/00, C 07 C 255/00, C 09 K 19/00						
Classification System	Classification Symbols										
Int.Cl. ⁵ : C 07 C 69/00, C 07 C 255/00, C 09 K 19/00											
III. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT ⁹ <table style="width: 100%; border: none;"> <tr> <th style="width: 10%; border: none; text-align: left;">Category [*]</th> <th style="width: 70%; border: none;">Citation of Document, ¹¹ with indication, where appropriate, of the relevant passages ¹²</th> <th style="width: 20%; border: none; text-align: right;">Relevant to Claim No. ¹³</th> </tr> <tr> <td style="border: none; vertical-align: top; padding-top: 10px;">A</td> <td style="border: none; vertical-align: top; padding-top: 10px;">EP, A, 0163495 (TORAY SILICONE COMPANY LTD) 4 December 1985, see the whole document cited in the application --</td> <td style="border: none; vertical-align: top; text-align: right; padding-top: 10px;">1-35</td> </tr> <tr> <td style="border: none; vertical-align: top; padding-top: 10px;">P,X</td> <td style="border: none; vertical-align: top; padding-top: 10px;">Liquid Crystals, vol. 8, No.: 6, 1990, R. Eidenschink: "Liquid-crystalline behaviour of molecules with tetrahedral symmetry", pages 879-884 see the whole document</td> <td style="border: none; vertical-align: top; text-align: right; padding-top: 10px;">1-35</td> </tr> </table>			Category [*]	Citation of Document, ¹¹ with indication, where appropriate, of the relevant passages ¹²	Relevant to Claim No. ¹³	A	EP, A, 0163495 (TORAY SILICONE COMPANY LTD) 4 December 1985, see the whole document cited in the application --	1-35	P,X	Liquid Crystals, vol. 8, No.: 6, 1990, R. Eidenschink: "Liquid-crystalline behaviour of molecules with tetrahedral symmetry", pages 879-884 see the whole document	1-35
Category [*]	Citation of Document, ¹¹ with indication, where appropriate, of the relevant passages ¹²	Relevant to Claim No. ¹³									
A	EP, A, 0163495 (TORAY SILICONE COMPANY LTD) 4 December 1985, see the whole document cited in the application --	1-35									
P,X	Liquid Crystals, vol. 8, No.: 6, 1990, R. Eidenschink: "Liquid-crystalline behaviour of molecules with tetrahedral symmetry", pages 879-884 see the whole document	1-35									
<div style="font-size: x-small;"> <div style="display: flex; justify-content: space-between;"> <div style="width: 45%;"> <p>[*] Special categories of cited documents: ¹⁰</p> <p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier document but published on or after the international filing date</p> <p>"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> </div> <div style="width: 45%;"> <p>"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step</p> <p>"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step where the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.</p> <p>"&" document member of the same patent family</p> </div> </div> </div>											
IV. CERTIFICATION <table style="width: 100%; border: none;"> <tr> <td style="width: 50%; border: none; vertical-align: top;"> Date of the Actual Completion of the International Search 11 June 1991 (11.06.91) </td> <td style="width: 50%; border: none; vertical-align: top;"> Date of Mailing of this International Search Report 2 August 1991 (02.08.91) </td> </tr> <tr> <td style="border: none; vertical-align: top;"> International Searching Authority European Patent Office </td> <td style="border: none; vertical-align: top;"> Signature of Authorized Officer </td> </tr> </table>			Date of the Actual Completion of the International Search 11 June 1991 (11.06.91)	Date of Mailing of this International Search Report 2 August 1991 (02.08.91)	International Searching Authority European Patent Office	Signature of Authorized Officer					
Date of the Actual Completion of the International Search 11 June 1991 (11.06.91)	Date of Mailing of this International Search Report 2 August 1991 (02.08.91)										
International Searching Authority European Patent Office	Signature of Authorized Officer										

ANNEX TO THE INTERNATIONAL SEARCH REPORT
ON INTERNATIONAL PATENT APPLICATION NO.

EP 9100681

SA 46232

This annex lists the patent family members relating to the patent documents cited in the above-mentioned international search report. The members are as contained in the European Patent Office EDP file on 23/07/91. The European Patent Office is in no way liable for these particulars which are merely given for the purpose of information.

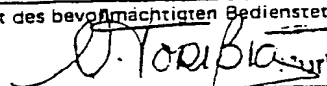
Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP-A- 0163495	04-12-85	JP-A- 60252486	13-12-85
		CA-A- 1253857	09-05-89
		US-A- 4774028	27-09-88
<hr/>			

EP-0 FORM P0479

For more details about this annex : see Official Journal of the European Patent Office, No. 12/82

INTERNATIONALER RESEARCH-BERICHT

Internationales Aktenzeichen PCT/EP 91/00681

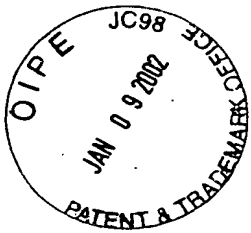
I. KLASSIFIKATION DES ANMELDUNGSGEGENSTANDS (bei mehreren Klassifikationssymbolen sind alle anzugeben) ⁶ Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC Int.Cl. ⁵ C 07 C 69/608, C 09 K 19/30, C 09 K 19/34, C 09 K 19/12, C 07 C 69/76, C 07 C 69/616, C 07 C 69/753, C 07 C 255/57		
II. RECHERCHIERTE SACHGEBIETE <div style="display: flex; justify-content: space-between;"> Recherchierter Mindestprüfstoff⁷ Klassifikationssymbole </div> Klassifikationssystem Int.Cl. ⁵ C 07 C 69/00, C 07 C 255/00, C 09 K 19/00 Recherchierte nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Sachgebiete fallen ⁸		
III. EINSCHLÄGIGE VERÖFFENTLICHUNGEN⁹		
Art*	Kennzeichnung der Veröffentlichung ¹¹ , soweit erforderlich unter Angabe der maßgeblichen Teile ¹²	Betr. Anspruch Nr. ¹³
A	EP, A, 0163495 (TORAY SILICONE COMPANY LTD) 4. Dezember 1985 siehe das ganze Dokument in der Anmeldung erwähnt --	1-35
P,X	Liquid Crystals, vol. 8, no. 6, 1990, R. Eidenschink: "Liquid-crystalline behaviour of molecules with tetrahedral symmetry", Seiten 879-884 siehe das ganze Dokument -----	1-35
<div style="display: flex; justify-content: space-between;"> <div style="width: 48%;"> <p>* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen¹⁰:</p> <p>"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist</p> <p>"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist</p> <p>"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)</p> <p>"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht</p> <p>"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist</p> </div> <div style="width: 48%;"> <p>"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist</p> <p>"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden</p> <p>"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist</p> <p>"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist</p> </div> </div>		
IV. BESCHEINIGUNG		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche <div style="text-align: center; font-size: 1.2em;">11. Juni 1991</div>		Absendedatum des internationalen Recherchenberichts <div style="text-align: center; font-size: 1.2em;">02.08.91</div>
Internationale Recherchenbehörde <div style="text-align: center;">Europäisches Patentamt</div>		Unterschrift des bevollmächtigten Bediensteten <div style="text-align: center;">  J. TORIBIO </div>

EP 9100681
SA 46232

Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am 23/07/91
Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

EPD FORM 10473

'SDOCID: <WO___9116295A1_I_>'



THIS PAGE BLANK (USPTO)